

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-066435

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl.

G02F 1/35  
G02B 6/12

(21)Application number : 03-254352

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 06.09.1991

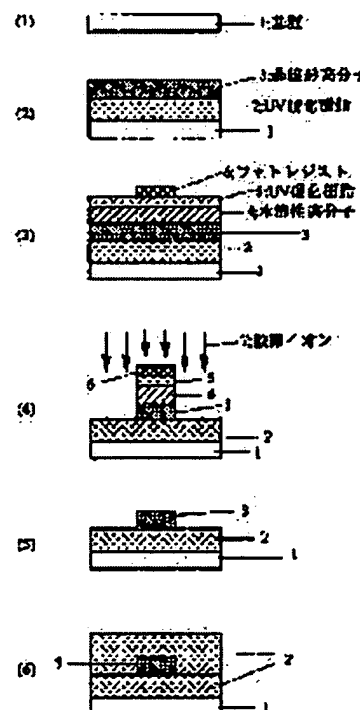
(72)Inventor : HIKITA MAKOTO  
SHUDO YOSHITO  
KAINO TOSHIKUNI  
TOMARU AKIRA  
AMANO MICHİYUKI

## (54) PRODUCTION OF NONLINEAR OPTICAL ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the method for working a channel waveguide without deteriorating quadratic nonlinear characteristics in the production process for the channel waveguide.

**CONSTITUTION:** The process for producing the channel type optical waveguide consisting of a high-polymer material exhibiting the nonlinear optical characteristics as a core and a high polymer having the refractive index slightly smaller than the refractive index of the core as a clad consists in producing the above-mentioned waveguide by applying a UV curing resin 2 on an arbitrary substrate 1, then applying a high polymer 3 exhibiting the nonlinear optical characteristics thereon, applying a water-soluble high polymer 4 to allow spin coating thereon, applying a UV curing resin 5 or providing a metallic film, further, applying a resist 6, subjecting the resist to exposing and developing to arbitrary patterns by using UV rays, etching the layers down to the nonlinear high-polymer layer by reactive ion etching using the patterned resist as a mask, lifting off the layers upper than the water-soluble high polymer



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In a process of producing a channel type optical waveguide which uses as a core a polymer material in which nonlinear optical property is shown, and uses polymers with a slightly small refractive index as a clad from a core, Apply ultraviolet curing resin on arbitrary substrates, and polymers in which nonlinear optical property is shown below are applied, Next, apply a water soluble polymer in which a spin coat is possible, and then apply ultraviolet curing resin, and further, apply resist and resist pattern-ized by arbitrary patterns by carrying out exposure development using ultraviolet rays is used as a mask, A manufacturing method of a nonlinear optical element etching to a layer of nonlinear polymers by reactive ion etching, carrying out the lift off of the layer above said water soluble polymer with water after that, and applying and producing ultraviolet curing resin after that.

[Claim 2]In a process of producing a channel type optical waveguide which uses as a core a polymer material in which nonlinear optical property is shown, and uses polymers with a slightly small refractive index as a clad from a core, Apply ultraviolet curing resin on arbitrary substrates, and polymers in which nonlinear optical property is shown below are applied, Next, apply a water soluble polymer in which a spin coat is possible, and then metal, such as aluminum, is laminated by vacuum evaporation or sputtering, Apply resist and resist pattern-ized by arbitrary patterns by carrying out exposure development using ultraviolet rays is used as a mask, A manufacturing method of a nonlinear optical element etching to a layer of nonlinear polymers by reactive ion etching, carrying out the lift off of the layer above said water soluble polymer with water after that, and applying and producing ultraviolet curing resin after that.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the optical nonlinear channel waveguide which used as the core the polymers which have nonlinearity.

[0002]

[Description of the Prior Art]There is an electrooptics element using the material with big 2nd order nonlinear susceptibility as typical application using an optical nonlinear material, and being included in an optical integrated circuit as an active device is expected. As a material in which the primary electrooptic effect (Pockels effect) resulting from the secondary nonlinearity is shown, although inorganic substances, such as potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) and lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ), were known, In recent years, compared with such materials, a big electro-optic constant and the organic crystal material in which a quicker response is shown have been found out. However, generally organic crystal material was weak, and since it was inferior to processability, difficulty had followed it on electrooptics element production.

[0003]On the other hand, 2nd order nonlinear material was combined with the main chain of the polymer material excellent in molding workability, and the material which can enable thin film production easily with a spin coat method etc. was developed. What combined azo dye with the main chain of polymethylmethacrylate (PMMA) as a typical material is known. When using such materials as an electrooptics element, if it is used for the channel waveguide which used as the clad material whose refractive index is slightly smaller than the above-mentioned material, using the above-mentioned material as a core and carrying out, various application deployment can be aimed at and it is still more advantageous.

[0004]The making process of the nonlinear polymers channel waveguide currently performed conventionally is shown in drawing 3. Here, according to drawing 3, conventional technology is explained about the case where PMMA known for the light transmittance state being excellent

is used as a clad. First, PMMA16 used as a clad is applied with a spin coat on the arbitrary substrates 15 ((1) process), and it dries enough. Next, the spin coat of the high polymer layer 17 containing the 2nd order nonlinear material used as a core is carried out ((2) processes). [0005]At this time, lower layer PMMA16 and the nonlinear polymers 17 need to be made INTAMIKISHINGU. However, when the solvent of the nonlinear polymers 17 was a good solvent of PMMA16, INTAMIKISHINGU of nonlinear polymers 17 and PMMA16 happened, and a boundary becomes less clear and had become a problem.

[0006]Next, the spin coat of PMMA18 is carried out as an upper clad layer. Also in this case, if the solvent of the nonlinear polymers 17 is a good solvent of PMMA18, the problem of INTAMIKISHINGU will arise. Next, the spin coat of the heat-curing resin 19 is carried out, and baking powder is carried out at about 200 \*\*, next the spin coat of the silicon system photoresist 20 is carried out, ultraviolet rays exposure is carried out via a mask, and the resist 20 is developed to arbitrary patterns ((3) processes). A high polymer layer is etched to the core layer 17 by reactant reactive ion etching (oxygen ion 21) by using this resist pattern as a mask ((4) processes). Next, for a wrap reason, the spin coat of PMMA16 is carried out for side \*\* of the core layer which became unreserved by etching with a clad material ((5) processes).

[0007]Although it is desirable to remove the resist 20 and the heat-curing resin 19 before the process of carrying out the spin coat of the PMMA to the last, it is necessary to dip the side of the channel waveguide which formed the resist 20 at the process of exfoliating in a strong alkali solution or a strong acid solution. Since azo dye was committed by acid or alkali at this time and the secondary nonlinear characteristic deteriorated remarkably, exfoliation of the resist 20 was not completed conventionally. Therefore, the channel waveguide was produced, not exfoliated the resist 20 conventionally.

[0008]

[Objects of the Invention]In the production processes of a channel waveguide, the purpose of this invention is the process of exfoliating resist, and there is in providing the method of processing a channel waveguide without degrading the secondary nonlinear characteristic, by the method of exfoliating resist only with neutral water not using acid or alkali.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above-mentioned problem, a manufacturing method of a nonlinear optical element by this invention, In a process of producing a channel type optical waveguide which uses as a core a polymer material in which nonlinear optical property is shown, and uses polymers with a slightly small refractive index as a clad from a core, Apply ultraviolet curing resin on arbitrary substrates, and polymers in which nonlinear optical property is shown below are applied, Next, a water soluble polymer is applied and then ultraviolet curing resin is applied, and further, resist is applied and it etches to a layer of nonlinear polymers by reactive ion etching by using as a mask resist pattern-ized by

arbitrary patterns by carrying out exposure development using ultraviolet rays.

Then, the lift off of the layer above a water soluble polymer is carried out with water, and ultraviolet curing resin is applied and produced after that.

[0010]In a process of producing a channel type optical waveguide which according to the manufacturing method of the second nonlinear optical element of this invention uses as a core a polymer material in which nonlinear optical property is shown, and uses polymers with a slightly small refractive index as a clad from a core, Apply ultraviolet curing resin on arbitrary substrates, and polymers in which nonlinear optical property is shown below are applied, Next, apply a water soluble polymer and then laminate metal, such as aluminum, by vacuum evaporation or sputtering, and further, apply resist and resist pattern-ized by arbitrary patterns by carrying out exposure development using ultraviolet rays is used as a mask, It etches to a layer of nonlinear polymers by reactive ion etching.

Then, the lift off of the layer above a water soluble polymer is carried out with water, and ultraviolet curing resin is applied and produced after that.

[0011]This invention is explained in more detail based on a drawing.

[0012]Although drawing 1 is process drawing showing the first manufacturing method of this invention, The spin coat of the 2nd order nonlinear polymers 3 which carried out the spin coat of the ultraviolet-rays (UV) hardening resin 2 used as a clad plate, and were made to irradiate with and harden UV on the substrate 1 ((1) process), next were melted in an organic solvent is carried out, and it dries so that more clearly than this figure ((2) processes). Next, for example, after carrying out the spin coat of the polyvinyl alcohol (PVA) 4 melted into water, carrying out the spin coat of UV curing resin 5, irradiating with UV further and hardening resin, the silicone series positive resist 6 is applied in a spin coat, and exposure development is carried out to arbitrary patterns ((3) processes). Although an alkali solution is used for a developing solution at this time, in order not to carry out direct contact to nonlinear polymers, influence does not give nonlinear polymers.

[0013]Next, by using resist as a mask, in oxygen environment, reactant reactive ion etching is performed and it etches to a layer of the nonlinear polymers 3 with the oxygen ion 7 ((4) processes). Almost vertical etching is possible to a substrates face by performing reactant reactive ion etching by the oxygen gas 7 in a field where a pressure is comparatively low. Next, since PVA4 will melt into water if the substrate 1 after etching is dipped in distilled water, upper portion exfoliates from PVA4 ((5) processes). That is, a lift off is carried out. Nonlinear polymers will be covered with a single polymers clad plate, when this substrate is dried and the spin coat of UV resin 2 is carried out.

[0014]Here, when exfoliating resist by applying water-soluble PVA before applying resist, resist

can be exfoliated only with water, without using acid and alkali. Although PVA is used in an above-mentioned example, it is desirable for solution to use a water soluble polymer in which a spin coat is possible easily [ thin-film-izing ]. As such a water soluble polymer, there is polymethacrylic acid besides PVA and it can be used like PVA.

[0015]In the case of development, when resist is directly applied on a water soluble polymer, since a water soluble polymer also melts simultaneously, it is insoluble to water and, moreover, an insoluble layer is needed also for a resist solvent. UV curing resin which dissolved in an organic solvent was used as polymers which are satisfied with the first manufacturing method of this condition. Instead of UV curing resin, as shown in drawing 2, the metal layers 12, such as aluminum, may be used, laminating them by vacuum evaporation etc. In this case, although it is necessary to etch aluminum by using resist as a mask, then to etch with a water soluble polymer and nonlinear polymers, after etching to a layer of nonlinear polymers, there is no change in the ability to carry out the lift off of the upper layer with water from a water soluble polymer.

[0016]Polymers which combined dye molecules, such as azo dye, with a side chain melt into organic solvents, such as mono- chlorobenzene, methyl ethyl ketone, and toluene, easily, and water has many insoluble things. Therefore, a water soluble polymer also has an advantage, INTAMIKISHINGU [ polymers / nonlinear ] even if it applies on nonlinear polymers. Thus, if a process of applying water soluble polymers, such as PVA, immediately on nonlinear polymers is used, it is advantageous when producing a channel waveguide of nonlinear polymers.

[0017]Hereafter, it explains based on an example.

[0018]

[Example 1] Process drawing of the first example of this invention is shown in drawing 1.

[0019]First, on the silicon substrate 1, ((1) Process) and acrylic UV curing resin 2 were applied to a thickness of 15 micrometers with a spin coat method, and it irradiated with ultraviolet rays for 15 minutes. next -- it takes nonlinear polymers 3 -- azo dye --  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  \*\*\*\* PMMA (M. AMANO and T.Kaino and J. Appl. Phys..) Vol. 68 and 5 micrometers of solutions which melted p.6024 (1990) in mono- chlorobenzene were applied with a spin coat ((2) processes). Next, UV curing resin 5 which applied 5%PVA4 solution to a thickness of 0.5 micrometer, and melted it in ethyl alcohol with a spin coat was applied to a thickness of 0.5 micrometer, and it irradiated with the ultraviolet rays 7 for 15 minutes. Next, the spin coat of the silicone series photoresist 6 was carried out to 0.3-micrometer-thick thickness. This substrate was exposed and developed using an ultraviolet-rays-exposure machine, and it was processed into a 5-micrometer-wide line ((3) processes). Use this resist pattern as a mask and within a reactant reactive-ion-etching device, When reactant reactive ion etching was performed for 60 minutes and it etched to a nonlinear high polymer layer of 3 with the oxygen ion 7 in oxygen environment, a pattern almost like the drawing 1 process (4) was obtained. Next, it dipped into distilled water and the

lift off of the portion above PVA4 was carried out. Next, from on the, the 15-micrometer spin coat of the acrylic hardening resin 2 was carried out, and an element of structure like the drawing 1 process (6) was produced.

[0020]The produced element was cut into 10 mm in length, and it put into the poling device, and heated at 140 \*\*, the voltage of 2 MV/cm was applied, and it cooled to the room temperature at \*\* in 1 minute /. Next, when 100-mW light was introduced using the fiber from 1.06-micrometer laser, the output of the 2nd harmonics (SHG) was measured and the conversion efficiency  $\eta$  of SHG (=SHG intensity / incidence power) was searched for, it became 0.3% and the high value was obtained. This is exactly because the channel waveguide which does not start a core and INTAMIKISHINGU by using UV resin for a clad was produced, without giving a damage to a nonlinear polymer material by the lift off which used water.

[0021]

[Example 2] Process drawing of the second example of this invention is shown in drawing 2.

[0022]On the silicon substrate 8 ((1) process), acrylic UV curing resin 9 was applied to a thickness of 15 micrometers with the spin coat method, and it irradiated with ultraviolet rays for 15 minutes. Next, nonlinear polymers 10 was taken and 5 micrometers of solutions which melted  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  \*\*\*\* PMMA for azo dye in mono- chlorobenzene were applied with the spin coat. Next, PVA11 solution was applied to a thickness of 0.5 micrometer with the spin coat 5%. Next, the substrate was put in in the vacuum evaporator and 0.1 micrometer of aluminum 12 was laminated. Next, the spin coat of the silicone series photoresist 13 was carried out to 0.3-micrometer-thick thickness. This substrate was exposed and developed using the ultraviolet-rays-exposure machine, and it was processed into the 5-micrometer-wide line ((3) processes). Use this resist pattern as a mask and within a reactant reactive-ion-etching device, When reactant reactive ion etching was performed next in oxygen environment in the carbon tetrachloride for 55 minutes for 3 minutes and it etched to the linearity high polymer layer 10 with carbon tetrachloride ion or the oxygen ion 14, a pattern almost like the drawing 2 (4) process was obtained. Next, it dipped into distilled water and the lift off of the portion above PVA11 was carried out ((5) processes). Next, from on the, the 15-micrometer spin coat of the acrylic hardening resin was carried out, and the element of structure like the drawing 2 process (6) was produced.

[0023]The produced element was cut into 10 mm in length, and it put into the poling device, and heated at 140 \*\*, the voltage of 2 MV/cm was applied, and it cooled to the room temperature at \*\* in 1 minute /. Next, when 100-mW light was introduced using the fiber from 1.06-micrometer laser, the output of the 2nd harmonics (SHG) was measured and the conversion efficiency  $\eta$  of SHG (=SHG intensity / incidence power) was searched for, it became 0.25% like Example 1, and the high value was obtained. This is exactly because the

channel waveguide which does not start a core and INTAMIKISHINGU by using UV resin for a clad was produced, without giving a damage to a nonlinear polymer material by the lift off which used water.

[0024]

[Effect of the Invention]As explained above, in producing the channel waveguide of nonlinear polymers, a nonlinear element can be produced by inserting the process of laminating water soluble polymers, such as PVA, on nonlinear polymers, without giving a damage to a nonlinear high polymer layer.

---

[Translation done.]



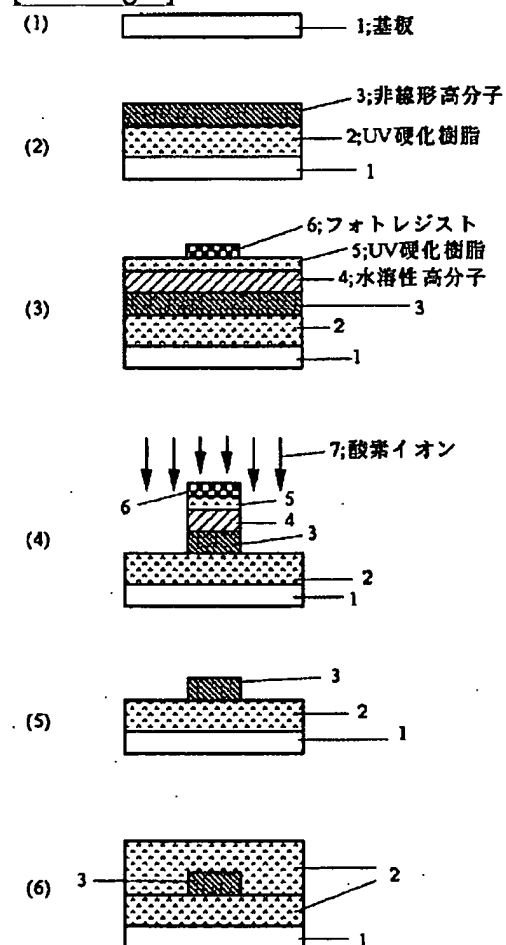
## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

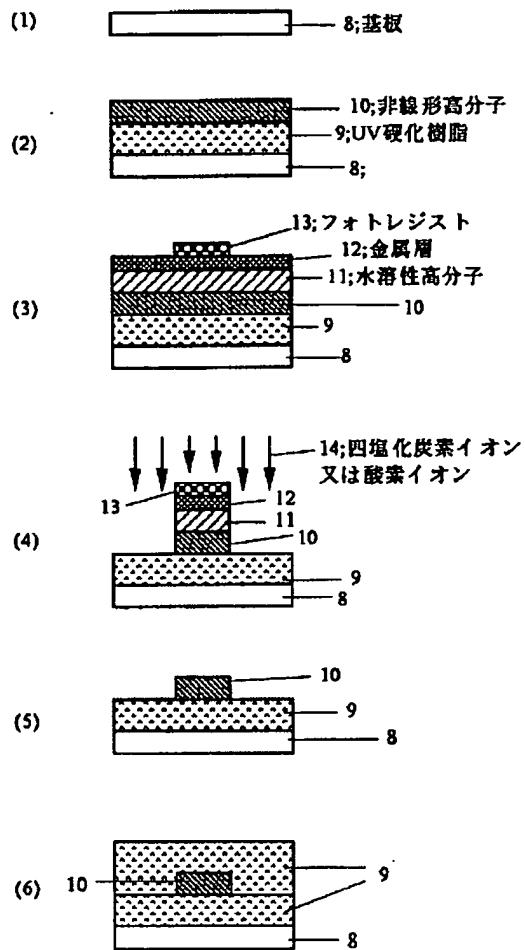
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

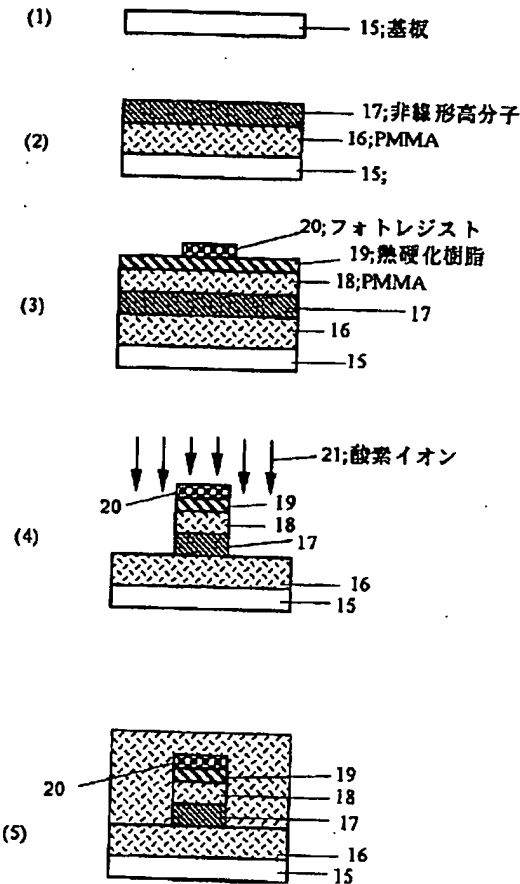
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-66435

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4	7246-2K		
G 0 2 B 6/12		M 7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-254352

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 正田 真

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 首藤 教人

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 戒能 俊邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡宮 正孝

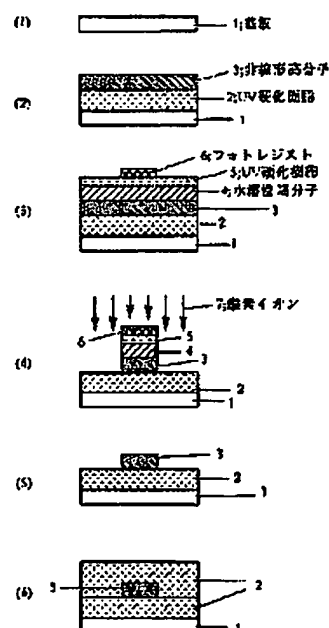
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非線形光学素子の作製方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】チャネル導波路の作製プロセスにおいて、2次の非線形特性を劣化させることなしにチャネル導波路の加工を行なう方法を提供する。

【構成】非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板1上に紫外線硬化樹脂2を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子3を塗布し、次にスピンコート可能な水溶性高分子4を塗布し、次に紫外線硬化樹脂5を塗布しまたは金属膜を設け、さらに、レジスト6を塗布し、紫外線を用いて任意のパターンに露光現像し、パターン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の厚までエッチングし、その後、前記水溶性高分子4より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする。



(2)

特開平5-66435

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャンネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次にスピンコート可能な水溶性高分子を塗布し、次に紫外硬化樹脂を塗布し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のパターンに露光現像し、パターン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、前記水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする非線形光学素子の作製方法。

【請求項2】非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャンネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次にスピンコート可能な水溶性高分子を塗布し、次にアルミニウムなどの金属を蒸着あるいはスパッタリングなどにより積層し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のパターンに露光現像し、パターン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、前記水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする非線形光学素子の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非線形性を有する高分子をコアとした光非線形チャンネル導波路の作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び問題点】光非線形材料を用いた代表的な応用として、2次非線形感受率の大きな材料を用いた電気光学素子があり、能動素子として光集積回路に組み入れられることが期待されている。2次の非線形性に起因する1次電気光学効果（ポッケルス効果）を示す材料としては、燐酸2水素カリウム（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）やニオブ酸リチウム（ $\text{LiNbO}_3$ ）などの無機物が知られていたが、近年、これらの材料に比べ大きな電気光学定数や、より速い応答性を示す有機結晶材料が見いだされてきた。しかし、有機結晶材料は、一般に脆く、加工性に劣るため電気光学素子作製には困難さが伴っていた。

【0003】これに対し、成形加工性に優れた高分子材料の主鎖に2次非線形材料を結合させ、スピンコート法などにより容易に薄膜作製を可能にすることができ材料が開発された。代表的な材料としてポリメチルメタクリレート（PMMA）の主鎖にアゾ色素を結合したものが知られている。これらの材料を電気光学素子として使用する場合、上記材料をコアとし、上記材料より屈折率

2

の僅かに小さな材料をクラッドとしたチャンネル型導波路にして使用すると様々な応用展開がはかれ、さらに有利である。

【0004】従来行なわれていた非線形高分子チャンネル導波路の作製工程を図3に示す。ここでは、光透過性が優れていることで知られているPMMAをクラッドとして使用した場合について図3に従って従来技術を説明する。まず、任意の基板15上（（1）工程）にクラッドとなるPMMA16をスピンコートにより塗布し、充分乾燥する。次に、コアとなる2次非線形材料を含む高分子層17をスピンコートする（（2）工程）。

【0005】このとき、下層のPMMA16と非線形高分子17がインターミキシングしないようにする必要がある。しかし、非線形高分子17の溶媒がPMMA16の良溶媒のときは、非線形高分子17とPMMA16のインターミキシングが起こり、境界が明瞭でなくなり問題点となっていた。

【0006】次に、上部クラッド層としてPMMA18をスピンコートする。この場合にも、非線形高分子17の溶媒がPMMA18の良溶媒であれば、インターミキシングの問題が起こる。次に熱硬化樹脂19をスピンコートし、200℃程度でベーキングをし、次に、シリコン系フォトリソレジスト20をスピンコートし、マスクを介して紫外線露光し、レジスト20を任意のパターンに現像する（（3）工程）。このレジストパターンをマスクとして、反応性リアクティブイオンエッチング（酸素イオン21）によりコア層17まで高分子層をエッチングする（（4）工程）。次に、エッチングによりむき出しになったコア層の側壁をクラッド材料で覆うため、PMMA16をスピンコートする（（5）工程）。

【0007】最後にPMMAをスピンコートする工程の前にレジスト20や熱硬化樹脂19を取り除くことが望ましいが、レジスト20を剥離する工程で、形成したチャンネル導波路の側面を強アルカリ溶液が強酸溶液に浸すことが必要になる。このときアゾ色素が酸またはアルカリに犯され、2次の非線形特性が著しく劣化するため、従来は、レジスト20の剥離ができなかった。従って、従来は、レジスト20を剥離しないまま、チャンネル導波路を作製していた。

【0008】

【発明の目的】本発明の目的は、チャンネル導波路の作製プロセスにおいて、レジストを剥離する工程で、酸やアルカリを用いず、中性の水のみでレジストの剥離を行なう方法により、2次の非線形特性を劣化させることなくチャンネル導波路の加工を行なう方法を提供することにある。

【0009】

【問題点を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明による非線形光学素子の作製方法は、非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅か

(3)

特開平5-66435

3

4

に屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外線硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次に水溶性高分子を塗布し、次に紫外線硬化樹脂を塗布し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のパターンに露光現像し、パターン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする。

【0010】また本発明の第二の非線形光学素子の作製方法によれば、非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外線硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次に水溶性高分子を塗布し、次にアルミニウムなどの金属を蒸着あるいはスパッタリングなどにより積層し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のパターンに露光現像し、パターン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする。

【0011】本発明を図面にに基づき、さらに詳しく説明する。

【0012】図1は本発明の第一の作製方法を示す工程図であるが、この図より明らかなように、基板1

(1)工程)の上に、クラッド材となる紫外線(UV)硬化樹脂2をスピンコートし、UVを照射し硬化させ、次に、有機溶媒に溶かした2次非線形高分子3をスピンコートし乾燥する(2)工程)。次に例えば、水に溶かしたポリビニルアルコール(PVA)4をスピンコートし、さらに、UV硬化樹脂5をスピンコートし、UVを照射し樹脂を硬化した後、シリコン系ポジレジスト6をスピンコートで塗布し、任意のパターンに露光現像をする(3)工程)。このとき、現像液は、アルカリ溶液を用いるが、非線形高分子と直接接触することはないため、非線形高分子に影響は与えない。

【0013】次に、レジストをマスクとして、酸素雰囲気中で、反応性リアクティブイオンエッチングを行ない、酸素イオン7により、非線形高分子3の層までエッチングする(4)工程)。比較的圧力の低い領域で酸素ガス7による反応性リアクティブイオンエッチングを行なうことにより基板面に対しほぼ垂直のエッチングが可能である。次に、エッチング後の基板1を蒸留水に浸すとPVA4が水に溶けるため、PVA4から上の部分が剝離される(5)工程)。すなわち、リフトオフされると非線形高分子は単一の高分子クラッド材に覆われる

ことになる。

【0014】ここでは、レジストを塗布する前に、水溶性のPVAを塗布することにより、レジストを剝離する際、酸やアルカリを使用せずに水のみでレジストを剝離することができる。上述の例ではPVAを用いているが、薄膜化が容易な、すなわち、水溶液がスピンコート可能な水溶性高分子を使用することが望ましい。このような水溶性高分子としては、PVA以外にもポリメタクリル酸があり、PVAと同様に使用できる。

10 【0015】また、水溶性高分子の上に直接レジストを塗布すると現像の際、水溶性高分子も同時に溶けてしまうため、水に不溶でしかも、レジスト溶媒にも不溶の層が必要になる。第一の作製方法では、この条件を満足する高分子として、有機溶媒に溶解したUV硬化樹脂を用いた。UV硬化樹脂のかわりに、図2に示すようにアルミニウムなどの金属層12を蒸着などにより積層して使用してもよい。この場合、レジストをマスクとしてアルミニウムをエッチングし、続いて、水溶性高分子、非線形高分子とエッチングすることが必要になるが、非線形高分子の層までエッチングした後に、水溶性高分子から上の層を水でリフトオフできることに変わりはない。

【0016】アゾ色素などの色素分子を側鎖に結合した高分子は、モノクロルベンゼン、メチルエチルケトン、トルエンなどの有機溶媒に溶け易く、水には不溶のものが多く、従って、水溶性高分子は、非線形高分子の上に塗布しても非線形高分子とインターミキシングすることがないという利点もある。このように、非線形高分子のすぐ上にPVAなど水溶性高分子を塗布する工程を用いれば、非線形高分子のチャネル導波路を作製する上で有利である。

【0017】以下、実施例に基づいて説明を行なう。

【0018】

【実施例1】図1に、本発明の第一の実施例の工程図を示す。

【0019】まずシリコン基板1上に(1)工程)、アクリル系UV硬化樹脂2をスピンコート法により15  $\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、紫外線を15分照射した。次に、非線形高分子3として、アゾ色素を $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ 含むPMMA (M. Amano and T. Kaino, J. Appl. Phys., Vol. 68, p. 6024 (1990)) をモノクロルベンゼンに溶かした溶液をスピンコートにより、5  $\mu\text{m}$ 塗布した

(2)工程)。次に、5% PVA 4水溶液をスピンコートにより、0.5  $\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、エチルアルコールに溶かしたUV硬化樹脂5を0.5  $\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、15分間紫外線7を照射した。次に、シリコン系フォトリソレジスト6を厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の厚さにスピンコートした。この基板を紫外線露光器を用い、露光し、現像し、幅5  $\mu\text{m}$ の線に加工した(3)工程)。このレジストパターンをマスクとして、反応性リアクティブイオンエッチング装置内で、酸素雰囲気中で酸素イオン7に

(4)

特開平5-66435

5

より、60分反応性リアクティブイオンエッチングを行ない、3の非線形高分子層までエッチングしたところ、ほぼ図1工程(4)のようなパターンが得られた。次に、蒸留水中に浸し、PVA4より上の部分をリフトオフした。次に、その上から、アクリル系硬化樹脂2を15 $\mu$ mスピンコートし、図1工程(6)のような構造の素子を作製した。

【0020】作製された素子を長さ10mmにカットし、ポーリング装置にいれ、140℃に加熱し、2MV/cmの電圧を加え、1分/℃で室温まで冷却した。次に、1.06 $\mu$ mのレーザーからファイバーを用いて100mWの光を導入して、第2高調波(SHG)の出力を測定し、SHGの変換効率 $\eta$ (=SHG強度/入射パワー)を求めたところ、0.3%となり、高い値を得た。これは、水を用いたリフトオフにより非線形高分子材料にダメージを与えることなく、また、UV樹脂をクラッドに使用することによりコアとインターミキシングを起こさないチャネル型導波路を作製したからに他ならない。

【0021】

【実施例2】図2に、本発明の第二の実施例の工程図を示す。

【0022】シリコン基板8((1)工程)上に、アクリル系UV硬化樹脂9をスピンコート法により15 $\mu$ mの厚さに塗布し、紫外線を15分照射した。次に、非線形高分子10として、アゾ色素を $5 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>含むPMMAをモノクロルベンゼンに溶かした溶液をスピンコートにより、5 $\mu$ m塗布した。次に、5%PVA11水溶液をスピンコートにより、0.5 $\mu$ mの厚さに塗布した。次に、真空蒸着装置内に基板を入れてアルミニウム12を0.1 $\mu$ m積層した。次に、シリコン系フォトリソレジスト13を厚さ0.3 $\mu$ mの厚さにスピンコートした。この基板を紫外線露光器を用い、露光し、現像し、幅5 $\mu$ mの線に加工した((3)工程)。このレジストパターンをマスクとして、反応性リアクティブイオンエッチング装置内で、四塩化炭素中で3分、次に酸素雰囲気中で55分反応性リアクティブイオンエッチングを行ない、四塩化炭素イオン又は酸素イオン14で、線形高分子層10までエッチングしたところ、ほぼ図2(4)工程のようなパターンが得られた。次に、蒸留水中に浸し、PVA11より上の部分をリフトオフした((5)工程)。次に、その上から、アクリル系硬化樹脂を15 $\mu$ mスピンコートし、図2工程(6)のような構造の素子を作製した。

【0023】作製された素子を長さ10mmにカットし、ポーリング装置にいれ、140℃に加熱し、2MV/cmの電圧を加え、1分/℃で室温まで冷却した。次

5

に、1.06 $\mu$ mのレーザーからファイバーを用いて100mWの光を導入して、第2高調波(SHG)の出力を測定し、SHGの変換効率 $\eta$ (=SHG強度/入射パワー)を求めたところ、実施例1と同様に0.25%となり、高い値を得た。これは、水を用いたリフトオフにより非線形高分子材料にダメージを与えることなく、また、UV樹脂をクラッドに使用することによりコアとインターミキシングを起こさないチャネル型導波路を作製したからに他ならない。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、非線形高分子のチャネル導波路を作製するにあたって、PVA等の水溶性高分子を非線形高分子の上に積層する工程を挿入することにより、非線形高分子層にダメージを与えずに、非線形素子を作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項1、および本発明の実施例1を示すものであって、非線形高分子を用いたチャネル導波路の作製工程図。

20 【図2】本発明の請求項2、および本発明の実施例2を示すものであって、非線形高分子を用いたチャネル導波路の作製工程図。

【図3】従来の非線形高分子を用いたチャネル導波路の作製工程図。

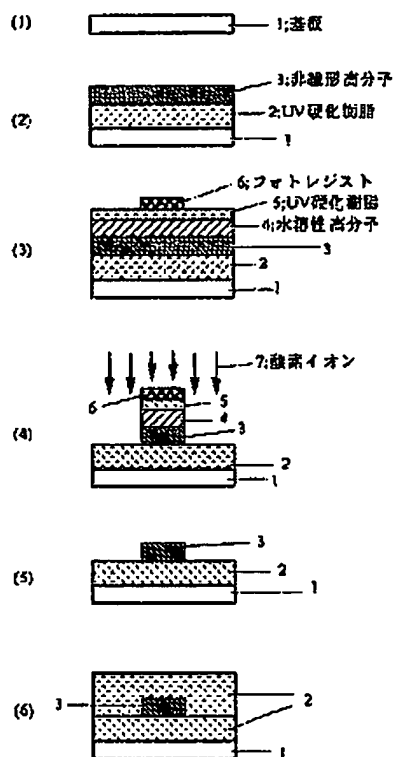
【符号の説明】

- |    |                    |
|----|--------------------|
| 1  | 基板                 |
| 2  | UV硬化樹脂             |
| 3  | 非線形高分子             |
| 4  | 水溶性高分子             |
| 5  | UV硬化樹脂             |
| 6  | フォトリソレジスト          |
| 7  | 酸素イオン              |
| 8  | 基板                 |
| 9  | UV硬化樹脂             |
| 10 | 非線形高分子             |
| 11 | 水溶性高分子             |
| 12 | 金属膜                |
| 13 | フォトリソレジスト          |
| 14 | 四塩化炭素イオンまたは酸素イオン   |
| 15 | 基板                 |
| 16 | ポリメチルメタクリレート(PMMA) |
| 17 | 非線形高分子             |
| 18 | PMMA               |
| 19 | 熱硬化樹脂              |
| 20 | フォトリソレジスト          |
| 21 | 酸素イオン              |

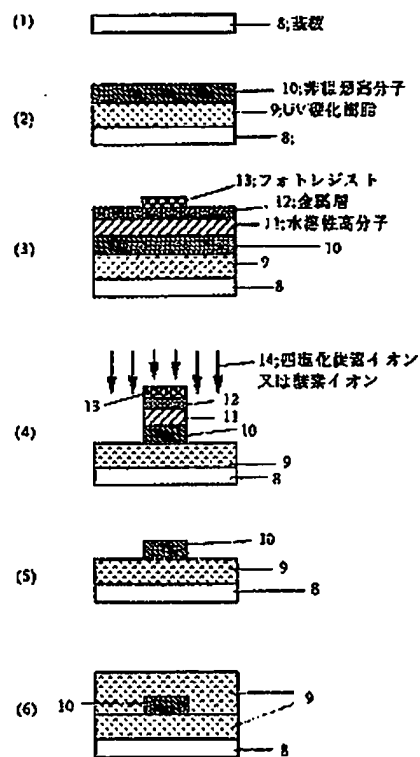
(5)

特開平5-66435

【図1】



【図2】

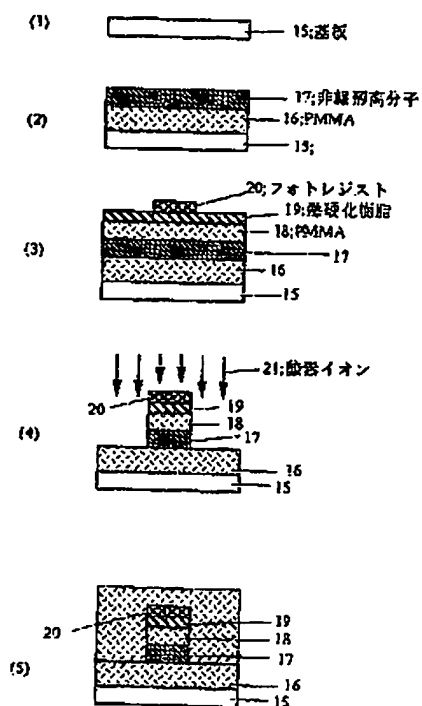




(6)

特開平5-66435

【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 藤丸 暁  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 天野 道之  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内